

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-139795

(43)Date of publication of application : 22.05.2001

(51)Int.Cl.

C08L 71/02

C08K 3/20

C08L 21/00

(21)Application number : 11-321790

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 11.11.1999

(72)Inventor : NISHIO HIDEYUKI

NISHIMURA KOICHI

## (54) RUBBER COMPOSITION, CROSSLINKING RUBBER COMPOSITION AND CROSSLINKED PRODUCT THEREOF

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a rubber composition, a crosslinking rubber composition and a crosslinked product thereof having low surface frictional resistance and low volume resistivity, excellent in ozone resistance and mechanical properties, having water absorptivity and water swelling characteristics and having a property exhibiting low contact angle of water on the surface thereof.

**SOLUTION:** This rubber composition comprises (A) 25–95 wt.% of polyether-based polymer containing 70–99 mol% of ethylene oxide unit, 1–30 mol% of other oxysilane monomer unit than the ethylene oxide and ≤15 mol% of a crosslinking oxysilane monomer unit and having 20–200 Mooney viscosity and (B) 5–75 wt.% of an unsaturated rubber. The crosslinking rubber composition and the crosslinked product thereof comprise the rubber composition.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-139795

(P2001-139795A)

(43)公開日 平成13年5月22日 (2001.5.22)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 08 L 71/02  
C 08 K 3/20  
C 08 L 21/00

識別記号

F I  
C 08 L 71/02  
C 08 K 3/20  
C 08 L 21/00

テマコード(参考)  
4 J 002

審査請求 未請求 請求項の数4 O.L. (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平11-321790

) (22)出願日 平成11年11月11日 (1999.11.11)

(71)出願人 000229117

日本ゼオン株式会社  
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)発明者 西尾 英之

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号  
日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72)発明者 西村 浩一

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号  
日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(74)代理人 100094466

弁理士 友松 英爾 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ゴム組成物、架橋性ゴム組成物およびその架橋物

(57)【要約】

【課題】 表面摩擦抵抗、体積固有抵抗が低く、耐オゾン性、機械的特性に優れ、また吸水性、水膨潤性をもち、かつその表面における水接触角が低い特性を有する新規なゴム組成物、架橋性ゴム組成物およびその架橋物の提供。

【解決手段】 エチレンオキサイド単位70～99モル%およびエチレンオキサイド以外のオキシラン単量体単位1～30モル%を含有し、かつ架橋性オキシラン単量体単位が15モル%以下であり、ムーニー粘度2.0～2.00のポリエーテル系重合体(A)2.5～9.5重量%および不飽和ゴム(B)5～7.5重量%を含有するゴム組成物、架橋性ゴム組成物およびその架橋物

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンオキサイド単位70～99モル%およびエチレンオキサイド以外のオキシラン単量体単位1～30モル%を含有し、かつ架橋性オキシラン単量体単位が15モル%以下であり、ムーニー粘度20～200のポリエーテル系重合体(A) 2.5～9.5重量%および不飽和ゴム(B) 5～7.5重量%を含有するゴム組成物。

【請求項2】 請求項1記載のゴム組成物を主成分とするゴム成分100重量部および架橋剤(C) 0.1～1.0重量部とを含有することを特徴とする架橋性ゴム組成物。

【請求項3】 請求項1記載のゴム組成物を主成分とするゴム成分100重量部、架橋剤(C) 0.1～1.0重量部および無機酸化物(D) 1.0～2.00重量部とを含有することを特徴とする架橋性ゴム組成物。

【請求項4】 請求項2または3記載のゴム組成物を架橋した架橋物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規なゴム組成物、架橋性ゴム組成物およびその架橋物に関する。

## 【0002】

【從来の技術】 特開平9-146345号公報には、エビハロヒドリン共重合体ゴム、不飽和ゴムおよび液状不飽和ゴムを含有するゴム組成物が、帶電ロールの材料として適していることが開示されており、その効果として、このゴム組成物がロール材料として、表面摩擦係数が低く、低硬度であることが挙げられている。しかし、表面摩擦抵抗を小さくするためには、紫外線照射処理が必要であり、処理しないものは、十分に小さくすることはできなかった。

【0003】 特開平10-60179号公報には、ゴム成分、架橋剤およびポリエチレンジリコール型界面活性剤を含有する自己潤滑ゴム組成物を防振ゴムに用いることが開示されており、その効果として、摩擦抵抗が低いことが挙げられている。しかし、低分子量のポリエーテルがブルームして摩擦抵抗を低減させているが、摩耗の進行により表面にブルームしたポリエーテルが除かれると、持続性に問題がある。また、用いるポリエーテルは、オキシエチレンの重合度が5～20程度、分子量が900以下、ムーニー粘度は測定可能域以下のものである。さらに、架橋サイトを有しておらず、多量に添加したゴム組成物の架橋物の強度特性が低下する場合がある。

【0004】 再公表WO97-39055号公報には、ジエン系ゴム100重量部に対して、ポリエーテル系重合体0.1～2.5重量部を含有するゴム組成物をタイヤに用いることが開示され、その効果として、低弾性率、引張強度、加工性に優れ、帶電防止性能も付与できるこ

とが挙げられている。しかし、摩擦抵抗が小さいとは記載されておらず、ポリエーテル系重合体を多量に配合しないと、摩擦抵抗は小さくならないのが実情である。

【0005】 特開平8-292640号公報には、アルキレンオキサイド2.8～7.9モル%、エビハロヒドリン2.8～7.0モル%、及びエチレン性不飽和エポキシド2～15モル%を共重合して得られる重合体(A) 2.5～9.5重量%、不飽和ゴム(B) 5～7.5重量%を含有するゴム成分100重量部および流動系架橋剤または過酸化物から成る架橋剤(C) を0.1～1.5重量部含有するゴムロール用ゴム組成物が開示されており、その効果として、感光体汚染がなく、低電気抵抗で、抵抗の環境依存性が小さく、かつ低硬度のロールを得得ることが挙げられている。しかし、摩擦抵抗に関する開示はない。

【0006】 特開平4-372651号公報、特開平8-20715号公報などには、エチレンオキサイド-ブロビレンオキサイド-アリルグリシンジルエーテル三元共重合体、エチレンオキサイド-エビクロヒドリノニアリルグリシンジルエーテル三元共重合体などの単一ゴムの架橋物が水膨潤性ゴムとして開示されているが、摩擦抵抗や電気抵抗については開示されていない。また、これらの単一ゴムの架橋物は、水膨潤時の強度特性が低く、水膨潤の程度を制御するのも困難であった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、表面摩擦抵抗、体積回転抵抗が低く、耐オゾン性、機械的特性に優れ、また吸水性、水膨潤性をもち、かつその表面における排水触角が低い特性を有する新規なゴム組成物、架橋性ゴム組成物およびその架橋物を提供する点にある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明の第1は、エチレンオキサイド単位70～99モル%およびエチレンオキサイド以外のオキシラン単量体単位1～30モル%を含有し、かつ架橋性オキシラン単量体単位が15モル%以下であり、ムーニー粘度20～200のポリエーテル系重合体(A) 2.5～9.5重量%および不飽和ゴム(B) 5～7.5重量%を含有するゴム組成物に関する。

【0009】 本発明の第2は、請求項1記載のゴム組成物を主成分とするゴム成分100重量部および架橋剤(C) 0.1～1.0重量部とを含有することを特徴とする架橋性ゴム組成物に関する。

【0010】 本発明の第3は、請求項1記載のゴム組成物を主成分とするゴム成分100重量部、架橋剤(C) 0.1～1.0重量部および無機酸化物(D) 1.0～2.0重量部とを含有することを特徴とする架橋性ゴム組成物に関する。

【0011】 本発明の第4は、請求項2または3記載のゴム組成物を架橋した架橋物に関する。

【0012】本発明で用いるポリエーテル系重合体(A)は、オキシラン単量体の開環重合体であり、全单量体中、エチレンオキサイド単位70～99モル%、好ましくは7.5～97モル%、とくに好ましくは80～95モル%およびエチレンオキサイド以外のオキシラン単量体単位1～30モル%、好ましくは3～25モル%、とくに好ましくは5～20モル%を含有する共重合体である。

【0013】エチレンオキサイド以外のオキシラン単量体は、エチレンオキサイドの水素の少なくとも一つが置換された化合物である。本発明のポリエーテル系重合体(A)は、架橋性オキシラン単量体単位を含有する。本発明において、架橋性オキシラン単量体とは、これを共重合したポリエーテル系重合体(A)の架橋において、架橋剤と反応して橋かけ構造を形成し得るオキシラン単量体である。架橋性オキシラン単量体単位を含有するポリエーテル系重合体(A)は架橋により、強度物性向上させることができる。

【0014】ポリエーテル系重合体(A)は、全单量体単位中、架橋性オキシラン単量体単位が1.5モル%以下、好ましくは1～13モル%、より好ましくは2～11モル%である。架橋性オキシラン単量体単位が少なすぎるときとポリエーテル系重合体(A)の架橋ができず、得られた架橋物の強度物性が低くなる場合がある。架橋性オキシラン単量体単位が多すぎると架橋物の硬度が高くなりすぎて、伸びが低下する傾向にある。

【0015】架橋性オキシラン単量体としては、エビクロロヒドリン、エビプロモヒドリン、エビヨーホドリソ、エビフルオロヒドリンなどのエビハロドリン類やp-クロロスチレンオキサイド、ジプロモフェニルグリシジルエーテルなどのハロゲン置換オキシラン化合物；アリルグリジルエーテル、ブテニルグリジルエーテルなどのアルケニルグリジルエーテル類；3,4-エポキシ-1-ブテン、1,2-エポキシ-5-ヘキセン、1,2-エポキシ-9-デセンなどのアルケニルエポキシド類；グリジルアクリレート、グリジルメタクリレートなどの不飽和カルボン酸のグリジルエステル類；などの架橋性不飽和エポキサイドが挙げられる。架橋性オキシラン単量体は、2種以上を併用してもよい。

【0016】エチレンオキサイド以外のオキシラン単量体であって、非架橋性のものとしては、例えは、プロビレンオキサイド、1,2-エポキシブタン、1,2-エポキシソブタン、1,2-エポキシブタン、1,2-エポキシヘキサン、1,2-エポキシオクタン、1,2-エポキシデカン、1,2-エポキシトレデカン、1,2-エポキシヘキサデカン、1,2-エポキシオクタデカンなどのアルケン型オキサイド類；シクロヘキセンオキサイド、ビニルシクロヘキセンオキサイドなどの環式脂肪族エポキシド類；メチルグリジルエーテル、

エチルグリジルエーテル、ブチルグリジルエーテルなどのグリジルエーテル類；などやステレンオキサイド、フェニルグリジルエーテルなどが挙げられる。

【0017】また、ブタジエンジオキサイド、エチレングリコールジグリジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリジルエーテル、ビニルシクロヘキセンオキサイドなどの重合体に分岐構造を導入させるジエポキシ化合物などを共重合させてよい。

【0018】エチレンオキサイド単位が多く、それ以外のオキシラン単量体単位量が少なすぎるときオキシチレン鎖の結晶化を招き、組成物の電気抵抗低減効果が損なわれ、組成物の硬度が上昇しゴム弾性を損なう。エチレンオキサイド単位量が少なすぎるとき組成物の表面摩耗抵抗の低減効果と電気抵抗の低減効果が損なわれる。また、エチレンオキサイド単位量が少なすぎ、それ以外のオキシラン単量体単位量が多すぎると、ポリエーテル系重合体(A)の性状がゴム状となるため、溶媒スラリー重合法によるこの重合体の製造において、重合工程で重合反応器へ重合体が付着しやすくなったり、重合体を溶媒と分離する工程でグラム互着などの問題を生じたり、保存時に重合体粒子が固着するなどの問題を生じる。分子量の大きいオキシラン単量体単位の含有量が多いほど、グラム互着の問題は起こりやすく、分子量9.0以上のオキシラン化合物単位の含有量は、1.5モル%以下にすることが好ましい。

【0019】ポリエーテル系重合体(A)は、エチレンオキサイド単位70～99モル%およびエチレンオキサイド以外のオキシラン単量体単位1～30モル%を含有し、かつ架橋性オキシラン単量体単位が1.5モル%以下である共重合体であり、好ましくは、エチレンオキサイド単位7.5～97モル%、プロピレンオキサイド単位0～2.4モル%、架橋性オキシラン単量体単位1～13モル%からなる共重合体であり、特に好ましくは、エチレンオキサイド単位8.0～9.5モル%、プロピレンオキサイド単位0～1.8モル%、架橋性不飽和エポキサイド単位2～11モル%からなる共重合体である。

【0020】ポリエーテル系重合体(A)のムーニー粘度は、2～20～200、好ましくは30～170、より好ましくは40～150である。ムーニー粘度は高すぎると成形加工性が悪く、特にスウェルが大きくなり、寸法安定性が低下する。ムーニー粘度が低すぎると、架橋物の機械的強度が低下する。

【0021】ポリエーテル系重合体(A)はブロック共重合、ランダム共重合何れの共重合タイプでも良いがランダム共重合体の方がポリエチレンオキサイドの結晶性を低下させることにより、電気抵抗がより小さくなるので好ましい。

【0022】ポリエーテル系共重合体(A)は、溶液重合法または溶媒スラリー重合法などにより、所定のオキシラン単量体を開環重合することにより得ることができ

る。重合触媒としては、一般的ポリエーテル系重合用触媒であれば、特に限定されない。例えば、有機アルミニウムに水とアセチルアセトンを反応させた触媒（特公昭35-15797号公報）、トリイソブチルアルミニウムにリン酸とトリエチルアミンを反応させた触媒（特公昭46-27534号公報）、トリイソブチルアルミニウムにジアザビアシクロウンデセンの有機酸塩とリン酸を反応させた触媒（特公昭56-51171号公報）、アルミニウムアルコキシドの部分加水分解物と有機亜鉛化合物からなる触媒（特公昭34-23945号公報）、有機亜鉛化合物と多価アルコールからなる触媒（特公昭45-7751号公報）、ジアルキル亜鉛と水からなる触媒（特公昭36-3394号公報）などが挙げられる。

- 【0023】重合方法は、特に限定されず、溶液重合法、溶媒スラリー重合法などが用いられる。重合溶媒としては、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素；n-ペプタン、n-ヘキサンなどの直鎖状飽和炭化水素類；シクロペプタン、シクロヘキサンなどの環式炭化水素；などが用いられる。好ましくは、貧溶媒を使用して、溶媒スラリー重合法で重合する。この場合、ポリエーテル系重合体（A）は水溶性を有するため、溶媒とポリマーの分離工程を効率よく行うことができる。例えば、n-ペプタン、n-ヘキサン、シクロペプタン、シクロヘキサンなどは、エチレンオキサイドの開環重合体を溶解しないが、プロピレンオキサイドの開環重合体は溶解するというように、用いる单量体の種類、量比によって、得られるポリエーテル系重合体（A）の特性が異なるので、目的とするポリエーテル系重合体（A）の特性に応じて、貧溶媒を選択する。溶媒スラリー重合法は、重合は、貧溶媒中にて触媒成分と少量のエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドを混合し、0~100°C、好ましくは30~50°Cの温度で10~30分反応させることにより、反応器壁面などへの付着性の少ない触媒粒子を形成してから、單量体を加えて重合させる。

【0024】重合反応は、0~100°C、好ましくは30~70°Cで、回分式、半回分式、連続式などの任意の方法で行うことができる。

【0025】不飽和ゴム（B）は、オキシラン单量体の重合体以外のゴムであり、分子内にエチレン性炭素-炭素不饱和結合を有する硫黄架橋可能なゴムであり、ヨウ素価が3~50のものが好ましく、5~35のもののがより好ましい。不飽和ゴム（B）としては特に制限はなく、例えば、ブタジエンゴム、ステレン-ブタジエンゴム、イソブレンゴム、天然ゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエン-イソブレンゴム、エチレン-ブロブレン-ブタジエンゴム、クロロブレンゴムおよびこれらのゴムの部分水素添加物が挙げられる。これら不飽和ゴムはそれぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0026】本発明において特に好ましい不飽和ゴム（B）としては、ポリエーテル系重合体との相溶性の観点からアクリロニトリル-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエン-イソブレンゴム及びこれらの部分水素添加物や、クロロブレンゴムが好ましく、強度特性の観点からはアクリロニトリル-ブタジエンゴムの水素添加物、天然ゴム、イソブレンゴムが好ましく、電気特性の観点からはアクリロニトリル-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエン-イソブレンゴムおよびこれらの水素添加物が好ましく、目的とするゴム組成物の用途によって選択すればよい。アクリロニトリル-ブタジエンゴムにおいては、アクリロニトリル単位が好ましくは15~50重量%であり、より好ましくは20~40重量%である。好ましい水素化アクリロニトリル-ブタジエンゴムは、好ましいアクリロニトリル-ブタジエンゴムをヨウ素価50以下、好ましくは30以下に水素添加したもののである。アクリロニトリル単位量が少なすぎると組成物の屈曲疲労性が悪く、電気抵抗が高くなるため好ましくない。多すぎると組成物が硬くなり、ゴム彈性が損なわれる。

【0027】本発明のゴム組成物は、ポリエーテル系重合体（A）2.5~9.5重量%と不飽和ゴム（B）5~7.5重量%を含有する。好ましくはポリエーテル系重合体（A）3.0~9.0重量%に対して、不飽和ゴム（B）が1.0~7.0重量%の範囲であり、特に好ましくはポリエーテル系重合体（A）3.5~8.5重量%に対して、不飽和ゴム（B）が1.5~6.5重量%の範囲である。ポリエーテル系重合体（A）の量が少なすぎ、不飽和ゴム（B）の量が多すぎると、架橋物の表面摩擦抵抗の低減効果が十分でなく、電気抵抗が高くなる。ポリエーテル系重合体（A）の量が多すぎ、不飽和ゴム（B）の量が少なすぎると、架橋物が吸湿しやすくなり、成形品の寸法安定性、機械的強度に劣り、さらに温度や湿度などの環境による電気抵抗の変動が大きいという問題を生じる場合もある。

【0028】本発明のゴム成分は、請求項1記載のゴム組成物を主成分とするゴムであり、請求項1記載のゴム組成物に併用できるゴムは、本発明の目的、効果を失わない範囲内において前記（A）や（B）以外のゴム、熱可塑性エラストマーおよび/または樹脂成分を配合することができる。これの配合量により、本発明の架橋物の電気抵抗、表面摩擦抵抗、水膨潤性を調節することができる。

【0029】また、本発明のゴム組成物のうち、ポリエーテル系重合体（A）2.5~9.0重量%と不飽和ゴム（B）1.0~7.5重量%を含有するゴムの架橋物は、水膨潤ゴムとしても優れている。水膨潤ゴム用の材料として使用するゴム、ポリエーテル系重合体（A）3.0~8.5重量%と不飽和ゴム（B）1.5~7.0重量%を含有するゴム組成物が好ましく、ポリエーテル系重合体（A）

審閱2001-139795

8

7

3.5~8.0重量%と不飽和ゴム（B）2.0~6.5重量%を含有するゴム組成物がより好みしい。水膨潤ゴム用のゴム組成物として使用する場合、ポリエーテル系重合体（A）の量が少なすぎ、不飽和ゴム（B）の量が多すぎると、架橋物の水膨潤時の体積変化率が不充分で、水接觸角も高くなる。また、ポリエーテル系重合体（A）の量が多すぎ、不飽和ゴム（B）の量が少なすぎると、水膨潤時の架橋物の強度物性が極端に低下するという問題がある。

〔0030〕本発明の組成物における配合剤として好ましいものである無機酸化物（D）としては、ケイ素、アルミニウム、カルシウム、亜鉛、チタン、マグネシウムなどの酸化物などが挙げられ、これらを2種以上併用してもよい。ケイ素の酸化物であるシリカが特にポリエーテル系重合体との親和性が高く、組成物の機械的強度物性が高くなるため好ましい。シリカの中でも、B E T 吸着表面積の値が  $100 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$  のシリカが組成物の加工性と架橋物の強度物性に優れた組成物が得られるため好ましい。また、pH値が8~12のシリカが好ましく、9~11のシリカがより好ましい。シリカのpHが高くなると本発明の組成物の架橋時に架橋速度が速すぎ、スコーチが起りやすくなり、低く過ぎると架橋の気泡抑制が大きくなる。

【0031】無機酸化物（D）の使用量は、ゴム成分100重量部に対して好ましくは10～200重量部、より好ましくは15～150重量部。とくに好ましくは20～100重量部である。無機酸化物（D）の量が少すぎると架橋物の強度物性が低く、スウェルが大きいために押し出し成形加工性に劣る傾向にある。無機酸化物（D）の量が多くすると架橋物の硬度が高くなりすぎ、ギヤ、弹性を損なう場合がある。

〔0032〕架橋剤（C）としては特に限定されず、硫黄架橋剤、有機過酸化物架橋剤、メルカプトアリジン系架橋剤、チオウレア系架橋剤などを挙げることができる。硫黃架橋剤としては、硫黄のほか、モルホリンジスルフィド、アルキルフェノーリルジスルフィドなどの含硫黄化合物を挙げることができる。有機過酸化物架橋剤としては、シクロヘキサンボーロキサイド、メチルアセトアセテートバーオキサイドなどのケトンボーオキサイド類；第三チルバーオキシソブリテート、第三チルバーオキシベンゾエートなどのバーオキシエステル類；ベンゾイルバーオキサイド、ラウロイルバーオキサイドなどのアシルバーオキサイド類；ジクミルバーオキサイド、ジ第3チルバーオキサイド、1、3-ビス

〔第三チルバーオキシソブリロブリ〕ベンゼンなどのアルキルバーオキサイド類；などが挙げられる。チオウレア系架橋剤としては、チオウレア、ジブチルチオウレア、トリエチルチオウレアなどを挙げることができる。メルカプトアリジン系架橋剤としては、2、4、6-トリメルカプト-3-ス-トリアジン、2-メチルテル-4、6-

ジメルカブト- $\alpha$ -トリアジン、2-エチルアミノ-4、6-ジメルカブト- $\alpha$ -トリアジンなどを挙げることができる。反応性官能基を有するオキシラン単量体をしてハロゲンを有するオキシラン単量体を用い、ハロゲンを架橋点として架橋する場合は、架橋剤としてメルカブトトリアジン系架橋剤やチオウレア系架橋剤などが使用される。電気抵抗の低い架橋物を得る場合は、架橋剤として硫酸銅架橋剤を用いることが好ましい。圧縮永久歪みの小さい架橋物を得る場合は、架橋剤として有機過酸化物架橋剤を用いることが好ましい。ゴム成分(A)100重量部に対し、架橋剤の配合量は0.1~1.0重量部、好ましくは0.2~7重量部、より好ましくは0.3~5重量部である。

[0033] 必要により、架橋促進剤や架橋助剤を配合してもよい。架橋促進剤、架橋助剤については特に限定されず、架橋剤に応じて適宜選択して使用できる。有機過酸化物以外の架橋剤、例えば硫黄架橋剤、メルカプトトリアジン系架橋剤、チオウレア系架橋剤などを使用する場合に用いられる架橋促進剤としては、チラウラム系促進剤、チアゾール系促進剤、スルフェンアミド系促進剤などが挙げられる。チラウラム系促進剤としてはテトラメチルチラウラムモノスルフイド、テトラエチルチラウラムジスルフイドなどが挙げられる。チアゾール系促進剤としては、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルジスルフイドなどが挙げられる。スルフェンアミド系促進剤としては、N-シクロヘキシル-2-ペニソチアジルスルフェンアミド、N-オキシジエチレン-2-ペニソチアジルスルフェンアミドなどが挙げられる。これらの架橋促進剤は2種以上を組み合わせて使用してもよい。ゴム成分100重量部に対する架橋促進剤の使用量の上限は1重量部、好みましくは1.2重量部、より好ましくは1.0重量部である。架橋助剤としては、酸化亜鉛、酸化マグネシウムなどの金属酸化物；水酸化カルシウムなどの金属水酸化物；炭酸亜鉛、塩基性炭酸亜鉛などの金属炭酸塩；ステアリン酸、オレイン酸などの脂肪酸；ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪酸金属塩などが挙げられる。また、有機過酸化物を使用した場合には、初期割合として1/4分子内にハイドロキシル基2つをもつ

に、果樹栽培における肥料としての利用が、主として植物の不飽和結合を有する化合物を使用できる。具體例としては、エチレンジメタクリレート、ジアリルフタレート、N,N-*m*-フェニレンジマレイミド、トリアリルイソシアヌアート、及メチロールプロパントリメタクリレート、液状ビニルポリブジタジエンなどが挙げられる。これら架橋助剤を2種類以上組み合わせて使用することもできる。架橋助剤の使用量の上限は20重量部、より好ましくは15重量部、より好ましく10重量部である。

【0034】本発明においては、組成物の電気抵抗を所望のレベルに調整するためにアルカリ金属塩あるいはフ

ルカリ土類金属塩を含有させてても良い。ポリエーテル系重合体(A)はイオン伝導性高分子でもあり、アルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオンを導入すると電気抵抗が大幅に低下する性質を有する。

【0035】アルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩としては、本発明のポリエーテル系重合体(A)またはその架橋物に可溶のものであれば特に限はない。例えば、アルキルスルホ酸イオン、アルキルベンゼンスルホ酸イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、チオシアノ酸イオン、テトラフルオロホウ素酸イオン、硝酸イオン、酢酸イオン、AsF<sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、N(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>などによる群から選ばれた陰イオンと、Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Rb<sup>+</sup>、Cs<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>及びBa<sup>2+</sup>などのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の陽イオンとからなる塩が挙げられる。これらアルカリ金属塩および/またはアルカリ土類金属塩は、2種以上併用してもよい。

【0036】アルカリ金属塩あるいはアルカリ土類金属塩の配合量はポリエーテル系重合体100重量部に対し0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部、より好ましくは0.5~3重量部の範囲である。アルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩が少なすぎると組成物の電気抵抗変化が不十分であり、多すぎるとポリエーテル系重合体(A)中に十分に溶解できず、架橋物の表面にブルームしたり、架橋物の機械的強度が低下する。

【0037】本発明のゴム組成物においては、電気抵抗を低くするために、ノオゾン界面活性剤のような界面活性剤などの帯電防止剤としての機能を有する配合剤をポリエーテル系重合体(A)と併用してもよい。界面活性剤を添加する場合、その配合量は、ゴム成分100重量部に対して5重量部以下が好ましく、4重量部以下が特に好ましい。界面活性剤の添加量が多いと、強度物性が低下する傾向にあり、また組成物表面にブリードアウトするなどの不具合を生じる場合がある。

【0038】本発明では上記配合剤の他に、必要に応じて他の補強剤、充填剤、軟化剤、可塑剤、帯電防止剤、界面活性剤、難燃剤、老化防止剤、安定剤、発泡剤、シリランカップリング剤及び活性剤などの如き通常の配合剤も適宜加えることができる。

【0039】本発明の組成物は所望の方法により調合、混練することができる。例えば、ニーダー、パンパリー、オーブンロール、カレンダーロール、押出機など任意の混練成形機を一つあるいは複数組み合わせて混練成形してもよいし、溶媒に溶解してから混合した後、溶媒を除去することによって成形してもよい。

【0040】架橋方法については、成形と架橋を同時に行つても良いし、成形後に架橋しても良い。本発明のゴム組成物は、加熱することにより架橋しうるものであるが、その際の加熱温度の下限は、好ましくは130℃、

より好ましくは140℃であり、上限は、好ましくは200℃である。温度が低すぎると架橋時間が長時間必要となったり、架橋密度が低くなる場合がある。温度が高すぎる場合は、架橋が短時間で進行し、成形不良を起こす場合がある。架橋時間は、架橋方法、架橋温度、形状などにより異なるが、1分以上、5時間以下の範囲が架橋密度と生産効率の面から好ましい。加熱方法としては、プレス加熱、蒸気加熱、オープン加熱、熱風加熱などのゴムの架橋に用いられる方法を選択すればよい。

#### 【0041】

【実施例】以下に、製造例、実施例、比較例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

(1) ムード粘度(ML<sub>10</sub>, 100℃)は、JIS K 6300に準じて測定した。

(2) 引張試験は、JIS K 6251に従った。

(3) 体積圧縮抵抗は、JIS K 6911に従って測定した。

20 (4) 摩擦係数μは、ASTM D1894に準じ、SUS製ボール压子を用いて、荷重100g、速度100mm/minの条件で、新東科学社製表面測定機HEDON-1 4Dを用いて測定した。

(5) 反発弹性は、JIS K 6256に準じて測定した。

(6) 硬さは、JIS K 6253に準じて測定した。

(7) オゾン劣化試験は、JIS K 6259に準じて測定した。

(8) 水膨脹による重量変化、体積変化などは、JIS K 6258に準じて測定した。

(9) オゾン劣化試験は、JIS K 6259に準じて評価した。

【0042】製造例1(ポリエーテル系重合体No.1の製造)

(触媒溶液の調整) 内容量3リットルの攪拌機付きオートクレーブを乾燥して室温置換し、トリソフチアルミニウム15.8g、トルエン1170g、及びジエチルエーテル29.6g、4gを仕込んだ。内温を30℃に設定し、攪拌しながら正リソルブ23.5gを徐々に添加した。これにトリエチアルアミン12.1gを添加し60℃で2時間熟成反応し、触媒溶液を得た。

【0043】容量5リットルの攪拌機付きオートクレーブを乾燥して室温置換し、n-ヘキサン2100gと前記で調整した触媒溶液73.1gを仕込んだ。内温を30℃に設定して、攪拌しながら、エチレンオキサイドを4g加えて反応させ、次いで、エチレンオキサイド/プロピレンオキサイド=50/50重量%の混和单量体を8.5g加えて反応させ、シードを形成した。

【0044】(重合体の調整) 上記の処理を行ったシードを含有する触媒分散溶液の内温を60℃に設定して、

エチレンオキサイド347g(90.6モル%)、プロピレンオキサイド16.4g(3.3モル%)、アリルグリシジルエーテル59.8g(5.1モル%)、ノルマルヘキサン300gからなる混合溶液を5時間かけて連続的に添加した。添加終了後、2時間反応を行った。重合反応率は9.8%であった。得られた重合体はきれいなスラリー状態であり、オートクレーブ内壁及び攪拌翼是非常にきれいであった。得られたスラリーに老化防止剤として4,4'-チオビス(6-ターシャリーピチルケロール)の5%のトルエン溶液4.2gを添加攪拌した。粉体状の重合体を金網でろ過し、40°Cで真空乾燥した。きれいな粉体状の重合体サンプルを得た。

【0045】このようにして得られたポリエーテル系重合体N<sub>o</sub>.1の組成(各単量体単位の含有量)は、エチレンオキサイド単位90.0モル%、プロピレンオキサイド単位4.0モル%、アリルグリシジルエーテル単位6.0モル%であった。また、この重合体のムーニー粘度(ML<sub>1+4</sub>, 100°C)は、105.2であった。

【0046】製造例2(ポリエーテル系重合体N<sub>o</sub>.2の製造)

重合体の調整工程において、添加する単量体をエチレンオキサイド96.7g(38.3モル%)、エピクロロヒドリン306.5g(58.6モル%)、アリルグリシジルエーテル20.1g(3.1モル%)に変えたこと以外は、製造例1と同様にして共重合を行った。

【0047】このようにして得られたポリエーテル系重合体N<sub>o</sub>.2の組成(各単量体の結合単位)は、エチレンオキサイド39.8モル%、プロピレンオキサイド1.2モル%、エピクロロヒドリン56.0モル%、アリルグリシジルエーテル3.0モル%であった。また、この重合体のムーニー粘度(ML<sub>1+4</sub>, 100°C)は、80.1であった。この場合、乾燥後の重合体サンプルは、ゴム状と塊として得られ、オートクレーブ内壁および攪拌機に重合体の付着が認められた。

【0048】製造例3(ポリエーテル系重合体N<sub>o</sub>.3の製造)

重合体の調整工程において、添加する単量体をエチレンオキサイド339g(90.2モル%)、エピクロロヒドリン40.7g(5.2モル%)、アリルグリシジルエーテル43.6g(4.5モル%)に変えたこと以外は、製造例1と同様にして共重合を行った。

【0049】このようにして得られたポリエーテル系重

合体N<sub>o</sub>.3の組成(各単量体の結合単位)は、エチレンオキサイド89.7モル%、プロピレンオキサイド0.8モル%、エピクロロヒドリン5.1モル%、アリルグリシジルエーテル4.4モル%であった。また、この重合体のムーニー粘度(ML<sub>1+4</sub>, 100°C)は、85.2であった。この場合、乾燥後の重合体サンプルは製造例1と同様の粉末状であり、オートクレーブ内壁および攪拌機への重合体の付着は認められなかった。

【0050】製造例4(ポリエーテル系重合体N<sub>o</sub>.4の製造)

重合体の調製工程において、添加する単量体をエチレンオキサイド246.9g(75.1モル%)、エピクロロヒドリン141.1g(20.7モル%)、アリルグリシジルエーテル35.3g(4.2モル%)に変えたこと以外は、製造例1と同様にして共重合を行った。

【0051】このようにして得られたポリエーテル系重合体N<sub>o</sub>.4の組成(各単量体の結合単位)は、エチレンオキサイド75.0モル%、プロピレンオキサイド0.7モル%、エピクロロヒドリン20.2モル%、アリルグリシジルエーテル4.1モル%であった。また、この重合体のムーニー粘度(ML<sub>1+4</sub>, 100°C)は、78.5であった。この場合、乾燥後の重合体サンプルは製造例2と同様のゴム状の塊であり、オートクレーブ内壁および攪拌機への重合体の付着が認められた。

【0052】実施例1~6、比較例1~9

原料ゴムとして、製造例1で得たポリエーテル系重合体N<sub>o</sub>.1、製造例2で得たポリエーテル系重合体N<sub>o</sub>.2、製造例3で得たポリエーテル系重合体N<sub>o</sub>.3、製造例4で得たポリエーテル系重合体N<sub>o</sub>.4、市販のポリエーテル系重合体N<sub>o</sub>.5(住友精化社製、P EO-8)、アクリロニトリル-バタジエンゴム、および天然ゴムを用いた。これらの配合処方は表2~5に示す。この配合処方に基づいて、容量250mlのババパリーミキサー中で、原料ゴムの全量、シリカの全量を80°Cで2分間混合後、硫黄と加硫促進剤を除く残りの配合剤を添加し、同温度で2分間混練した。次に、得られた混合物と、硫黄及び加硫促進剤を50°Cのオープンロールに加えて混練した後、150°Cで30分間プレス加硫して試験片を作成し、各物性を測定した。その結果を表2~5に示した。

【0053】

【表1】

ポリエーテル系重合体 No.	1	2	3	4	5(*1)
ポリマー組成 (mol %)					
エチレンオキサイド単位	90	40	90	75	100
プロピレンオキサイド単位	4	1	1	1	
エピクロロヒドリン単位		56	5	20	
アリルグリシジルエーテル単位	6	3	4	4	
ムーニー粘度(*2)	105	80	85	79	-

(\*1) ポリエーテル系重合体No. 5 : PEO-8 (住友精化社製)

(\*2)ムーニー粘度 : ML<sub>1+4</sub> 100°C

[0054]

\* \* 【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3
ポリエーテル系重合体1	75	50	
ポリエーテル系重合体3			50
アクリロニトリルブタジエンゴム(*1)	25	50	50
シリカ(*2)	30	30	30
可塑剤(*3)	5	5	5
亜鉛華	5	5	5
ステアリン酸	1	1	1
ジエチレングリコール	2	2	2
硫黄	1.5	1.5	1.5
架橋促進剤(*4)	1.5	1.5	1.5
引張試験 23°C 500mm/min			
引張強さ(MPa)	16.9	16.2	17.5
伸び(%)	850	640	600
100%引張応力(MPa)	2.0	1.7	2.0
硬さ 23°C(Duro-A)	64	61	65
体積固有抵抗値 Ωcm 100V	$6.6 \times 10^6$	$1.0 \times 10^7$	$1.2 \times 10^7$
動摩擦係数μ 研磨なし	0.85	1.02	1.12
研磨あり	0.50	0.56	0.59
オゾン劣化試験 (*5) 40°C 50pphm			
48hr	NC	NC	NC
72hr	NC	NC	NC
144hr	NC	NC	NC
240hr	NC	NC	NC

(\*1) アクリロニトリルブタジエンゴム : DN206 (日本ゼオン株式会社製)

(\*2) シリカ : トクシールGU (株式会社トクヤマ製)

(\*3) 可塑剤 : ジ-(2-エチルヘキシル)フタリート (DOP)

(\*4) 架橋促進剤 : ノクセラ-DM (大内新興化学工業社製)

(\*5) NC : き裂なし

(詳細は、JIS K6259「加硫ゴムのオゾン劣化試験方法」参照)

[0055]

40 【表3】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
ポリエーテル系混合体1			50	15	
ポリエーテル系混合体2					50
ポリエーテル系混合体3			50		
ポリエーテル系混合体5		50			
アクリロニトリルゴム(=1)	100	50	50	85	60
シリカ(=2)	30	30	30	30	30
可塑剤(=3)	5	5	5	5	5
重油膏	5	5	5	5	5
ステアリン酸	1	1	1	1	1
ジエチレングリコール	2	2	2	2	2
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
架橋促進剤(=4)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
引張試験 23°C 500mm/min					
引張強さ (MPa)	12.1	7.0	16.0	18.2	12.5
伸び(%)	740	550	650	700	300
100%引張応力 (MPa)	1.1	0.6	1.6	1.3	2.2
硬さ 23°C (Duro-A)	56	79	60	57	78
体積面有抵抗率 cm <sup>2</sup>					
100V	$1.2 \times 10^8$	$1.1 \times 10^8$	$1.1 \times 10^8$	$4.5 \times 10^8$	$8.7 \times 10^8$
動摩擦係数 μ					
研究なし	1.63	1.00	1.80	1.40	1.19
研究あり	0.98	0.50	0.95	0.76	0.65
サン劣化試験 (=5) 40°C 50pphm					
48hr	C-4	NC	C-2	C-4	NC
72hr	C-5	NC	C-3	C-5	NC
144hr	切断	NC	C-4	切断	NC
240hr		NC	C-4		NC

(\*1)アクリロニトリルゴム : DN200 (日本ゼオン株式会社製)

(\*2)シリカ : クラールGU (株式会社トクヤマ製)

(\*3)可塑剤 : ジ-2(エチルヘキシル)フタリート (DOP)

(\*4)架橋促進剤 : ノクセラードM (大内新興化学工業社製)

(\*5) NC : き裂なし C-1~5 : き裂の状態を表す(き裂少ない:C-1~C-5:き裂が多い)

(詳細は、JIS K 6255(架橋ゴムのサン劣化試験方法)参照)

## 【0056】

\* \* 【表4】

	実施例4	実施例5	実施例6
ポリエーテル系混合体1	75	50	75
アクリロニトリルゴム	25	50	25
天然ゴム(=1)			
シリカ(=2)	30	30	30
可塑剤(=3)	5	5	5
重油膏	6	6	5
ステアリン酸	1	1	1
ジエチレングリコール	2	2	2
硫黄	1.5	1.5	1.5
架橋促進剤(=4)	1.5	1.5	1.5
引張試験 23°C 500mm/min			
引張強さ (MPa)	19.7	18.8	16.9
伸び(%)	750	640	650
100%引張応力 (MPa)	2.4	2.3	2.0
硬さ 23°C (Duro-A)	65	61	64
体積面有抵抗率 cm <sup>2</sup>			
100V	$5.4 \times 10^8$	$2.4 \times 10^8$	$6.8 \times 10^8$
動摩擦係数 μ			
研究なし	0.83	0.99	0.95
研究あり	0.47	0.56	0.5
水浸漬試験(23°C 48hr)			
重量変化%	203.9	115.4	203.9
体積変化%	249.9	139.5	249.9
引張試験 23°C 500mm/min			
引張強さ (MPa)	4.5	8.2	2.4
伸び(%)	300	400	270
100%引張応力 (MPa)	2.0	2.1	1.5

(\*1)天然ゴム : RSS 3号

(\*2)シリカ : クラールGU (株式会社トクヤマ製)

(\*3)可塑剤 : ジ-2(エチルヘキシル)フタリート (DOP)

(\*4)架橋促進剤 : ノクセラードM (大内新興化学工業社製)

## 【0057】

【表5】

	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
ポリエーテル系重合体1		50	50	100
ポリエーテル系重合体2		50	50	100
天然ゴム (*1)	100	50	85	
シリカ (*2)	30	30	30	30
可塑剤 (*3)	5	5	5	5
亜鉛華	5	5	5	5
ステアリン酸	1	1	1	1
ジエチレングリコール	2	2	2	2
穀實	1.5	1.5	1.5	1.5
聚丙烯酸酯 (*4)	1.5	1.5	1.5	1.5
引張試験 23°C 500mm/min				
引張強度 (MPa)	18.5	18.0	18.7	19.8
伸び (%)	650	640	650	780
100%引張応力 (MPa)	2.3	2.2	2.3	2.4
深さ 23°C (Dong-A)	60	61	61	67
体積固有抵抗値 2cm 100V	$1.6 \times 10^4$	$2.0 \times 10^3$	$2.3 \times 10^4$	$5.7 \times 10^3$
動摩擦係数				
研磨なし	1.86	1.85	1.51	0.51
研磨あり	0.90	0.82	0.82	0.37
水浸漬試験 (23°C 48hr)				
重量変化%	2.9	2.8	2.8	2.8
体積変化%	3.6	3.0	3.0	3.34
引張試験 23°C 500mm/min				
引張強度 (MPa)	18.0	15.5	15.7	0.5
伸び (%)	640	650	550	70
100%引張応力 (MPa)	2.2	2.1	2.2	測定不能

(\*1) 天然ゴム : RSS 3号

(\*2) シリカ : トランカルGK (株式会社トクヤマ製)

(\*3) 可塑剤 : ジ-2-エチルヘキシルフリート (DOP)

(\*4) 聚丙烯酸酯 : ノケラ-DM (大内新興化学工業社製)

【0058】さらに、実施例1、実施例2、比較例1および比較例9の組成物の架橋物について、温度と湿度を変化させ、体積固有抵抗値を調べた。結果を表6に示す。

\*す。

【表6】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例9
ポリエーテル系重合体1	76	50	50	100
アクリロニトリルゴム	25	50	50	100
体積固有抵抗値 2cm 100V				
10°C 20%RH.	$3.5 \times 10^4$	$3.0 \times 10^4$	$2.1 \times 10^4$	$8.0 \times 10^3$
23°C 60%RH.	$6.8 \times 10^4$	$1.0 \times 10^5$	$1.2 \times 10^5$	$8.7 \times 10^4$
35°C 80%RH.	$3.0 \times 10^5$	$5.0 \times 10^5$	$8.8 \times 10^5$	$1.0 \times 10^6$

【0059】上記の結果から、以下のことが分かる。比較例1から、ゴムとしてアクリロニトリルブタジエンゴムのみを含有する組成物の架橋物は、引張強度、100%引張応力に劣り、体積固有抵抗値、動摩擦係数が大きく、耐オゾン劣化性に劣り、環境変化により体積固有抵抗値が大きく変動する。比較例2から、ポリエーテル系重合体としてエチレンオキサイドの単独重合体を用いた組成物の架橋物は、引張強度、伸び、100%引張応力に劣り、硬く、体積固有抵抗値が大きい。比較例3および比較例7から、ポリエーテル系重合体としてエチレンオキサイド単位量の少なく、架橋性オキシラン単位体含有量の多い共重合体を用いた組成物の架橋物は、体積固有抵抗値、動摩擦係数が大きく、耐オゾン劣化性に劣り、さらに水膨潤性に劣る。比較例4および比較例8から、ポリエーテル系重合体の含有量が少ない組成物の架橋物は、体積固有抵抗値、動摩擦係数が大きく、耐オゾン劣化性に劣り、さらに水膨潤性に劣る。比較例5から、エチレンオキサイド単位量は十分であるが、架橋性オキシラン単位体含有量の多いポリエーテル系重合体を用いた組成物の架橋物は、引張強度、伸びに劣り、硬

い。比較例6から、ゴムとして天然ゴムのみを含有する組成物の架橋物は、体積固有抵抗値が非常に大きく、水膨潤しにくい。比較例9から、ゴムとしてポリエーテル系重合体のみを含有する組成物の架橋物は、引張強度、伸び、100%引張応力に劣り、環境変化により体積固有抵抗値が大きく変動し、また、水膨潤させると架橋物は、引張強度、伸び、100%引張応力がさらに大きくなる低下する。

## 【0060】

【発明の効果】(1) 表2～6の結果から、本発明のゴム組成物(実施例1～6)は、表面摩擦抵抗が低く、電気抵抗が低く、電気抵抗が環境に対して安定であり、ゴムとして優れた物性を有しており、さらに耐オゾン性も良好であることが判る。これら特性を生かして、例えば複写機、レーザープリンターなどの各種事務機器において、紙などの印刷を行う機構として低電気抵抗性を必要とするベルト、ドラム、ブレード、ローラーなどのゴム部品に使用できるほか、半導体産業においてはICトレイン、IC搬送装置のベルト、IC包接用フィルム、シートなどの低電気抵抗を要求されるゴム部品用の

材料として使用できる。また、安定した適度な摩擦係数と優れた強度特性、耐オゾン性から、紙幣、カード、切符などを搬送する自動販売機、公衆電話、ATMなどの搬送ベルトやロールの材料として用いることができる。また、混筋用筋縫ロールとして使用すると糸の滑りが良好で、帶電による糸の巻き付きを防止できるため好適である。OA機器用半導電性ゴムロール材としては、軸体の周囲に半導電ゴム層を有するゴムロールであって、ゴム層は単層構造であっても多層構造であっても良い。ゴム層が多層構造の場合、本発明の組成物を外層、内層、あるいは中間層として用いることができる。安定した表面摩擦抵抗の特性を生かすため、好ましくは外層として用いられる。ロール表層に用いる場合、半導電性ゴム層\*

\*の特性を損なわない限り表層に保護層を有しても良い。また、本発明の組成物を発泡させた発泡体を半導電ゴム層として使用することもできる。

(2) 本発明のゴム組成物は、吸水特性、水膨潤特性、表面の水接触角が低い特性も合わせ持つておらず、これら特性を生かして、水膨潤止水シート、防霧性シート、防滴性シートなどのシート用材料、ヒューム管継ぎ手、マンホールジョイント、ボトルパッキン、止水プラグ、コンクリート打ち繼ぎ面の止水板、シールド工法用セグメントシールなどのパッキン用材料、オフセット印刷用給水ロールなどの吸水性ロール用材料などに、好適に使用できる。

) フロントページの続き

F ターム(参考) 4J002 AC01X AC02X AC03X AC06X  
 AC07X AC08X AC09X BB15X  
 CH02W DA046 DE077 DE087  
 DE107 DE137 DE147 DJ017  
 EK036 EK046 EK056 EK066  
 EV036 EV126 EV346 FD017  
 FD110 FD146 FD150 GJ02  
 GL00 GM00 GM01 GQ00